

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 2 月 6 日 (06.02.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/010091 A1

(51) 国際特許分類: C01F 5/14, 11/02,
C08K 3/34, C08L 101/04

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/07503

(22) 国際出願日: 2002 年 7 月 24 日 (24.07.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願平13-225723 2001 年 7 月 26 日 (26.07.2001) JP
特願平13-292402 2001 年 9 月 25 日 (25.09.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 水澤化学工業株式会社 (MIZUSAWA INDUSTRIAL CHEMICALS, LTD.) [JP/JP]; 〒103-0022 東京都中央区日本橋室町 1 丁目 1 3 番 6 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 石田 仁 (ISHIDA, Hitoshi) [JP/JP]; 〒103-0022 東京都中央区日本橋室町 1 丁目 1 3 番 6 号 水澤化学工業株式会社内 Tokyo (JP). 小松 善伸 (KOMATSU, Yoshinobu) [JP/JP]; 〒103-0022 東京都中央区日本橋室町 1 丁目

1 3 番 6 号 水澤化学工業株式会社内 Tokyo (JP). 榎木 宏 (ENOKI, Hiroshi) [JP/JP]; 〒103-0022 東京都中央区日本橋室町 1 丁目 1 3 番 6 号 水澤化学工業株式会社内 Tokyo (JP). 坂尾 一則 (SAKAO, Kazunori) [JP/JP]; 〒103-0022 東京都中央区日本橋室町 1 丁目 1 3 番 6 号 水澤化学工業株式会社内 Tokyo (JP). 樋口 勝美 (HIGUCHI, Katsumi) [JP/JP]; 〒103-0022 東京都中央区日本橋室町 1 丁目 1 3 番 6 号 水澤化学工業株式会社内 Tokyo (JP). 井上 宏志 (INOUE, Kouji) [JP/JP]; 〒103-0022 東京都中央区日本橋室町 1 丁目 1 3 番 6 号 水澤化学工業株式会社内 Tokyo (JP). 中島 準一 (NAKAJIMA, Junichi) [JP/JP]; 〒103-0022 東京都中央区日本橋室町 1 丁目 1 3 番 6 号 水澤化学工業株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 奥貫 佐知子 (OKUNUKI, Sachiko); 〒105-0003 東京都港区西新橋 1 丁目 1 番 21 号 日本酒造会館 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: ALKALINE EARTH METAL-BASIC SILICATE PARTICLE

(54) 発明の名称: アルカリ土類金属塩基性ケイ酸塩粒子

(57) Abstract: An alkaline earth metal-basic silicate particle, characterized in that it comprises an alkaline earth metal hydroxide particle and, caused to be present on the surface thereof, an alkaline earth metal silicate, and has a SiO_2/MO mole ratio, wherein M is an alkaline earth metal, ranging from 0.01 to 0.90 as the resultant total particle. The particle is useful as a stabilizer for a chlorine-containing polymer.

(57) 要約:

本発明のアルカリ土類金属塩基性ケイ酸塩粒子は、アルカリ土類金属水酸化物粒子の表面にアルカリ土類金属ケイ酸塩を有し、全体として SiO_2/MO (式中、M はアルカリ土類金属である) のモル比が 0.01 乃至 0.90 の範囲にある。この粒子は、塩素含有重合体用安定剤として有用である。



WO 03/010091 A1



(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

アルカリ土類金属塩基性ケイ酸塩粒子

技術分野

本発明は、塩素含有重合体用安定剤として有用なアルカリ土類金属塩基性ケイ酸塩粒子及びその製法に関するものである。

背景技術

塩素含有重合体、例えば塩化ビニル樹脂は、熱及び光に曝されるとその分子鎖内で脱塩化水素を生じ、分解、変色、物性の低下等が生じる。この変色や物性低下の原因はポリエン構造の形成によることも知られている。この熱分解に対して塩化ビニル樹脂を安定化するために、従来種々の安定剤或いは安定剤組成物が提案され、広く使用されている。

塩素含有重合体用安定剤として、アルカリ土類金属の水酸化物や、ケイ酸塩、有機錫系安定剤を用いることも古くから知られており、また有機錫系安定剤と他の無機系安定剤との組み合わせを用いることもよく知られている。

例えば、特開昭49-102770号公報には、含塩素高分子化合物にその高分子化合物中の塩素含有重量の1/2以上の水酸化カルシウムを添加練和してなる塩化

水素ガス捕捉性含塩素高分子化合物組成物が記載されている。

特開昭54-97648号公報には、ハロゲン含有樹脂100部に対し、(a)塩基性炭酸マグネシウム0.1～2.5部、(b)有機酸のアルカリ土類金属塩及び亜鉛塩より選ばれる1種もしくは2種以上の化合物0.1～5部、(c)ジペンタエリスリトール0.1～5部、(d)滑剤0.1～10部、(e)炭酸カルシウム、クレー、酸化チタン及びカーボンプラックより選ばれる充填剤0～20部を配合したハロゲン含有樹脂組成物が記載されている。

特開昭55-43144号公報には、硬質塩化ビニル樹脂組成物に、脂肪酸で処理した微細炭酸カルシウムを2～20PHRと、酸化マグネシウム及び水酸化マグネシウムの少なくとも一方を0.3～3.0PHRと、ジブチルスズジラウレート及びジブチルーβ-メルカプトプロピオネートの少なくとも一方を0.2～2.0PHR配合したことを特徴とする塩化ビニル樹脂成形材料が記載されている。

特開平5-262941号公報には、塩化ビニル系樹脂に対して、酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム及び水酸化マグネシウムよりなる群から選ばれる、少なくとも一種の化合物(a)と、酸化カルシウム及び／または水酸化カルシウム(b)と、有機酸亜鉛塩(c)と、有機亜リン酸エステルとを配合せしめることを特徴とする

塩化ビニル系樹脂組成物が記載されている。

特開平 6 - 1 8 9 8 号公報には、結晶性層状フィロケイ酸マグネシウムと水酸化マグネシウム乃至酸化マグネシウムとの均質組成物からなり、全体として $\text{SiO}_2 / \text{MgO}$ のモル組成比が 0. 2 5 乃至 1. 3 3 の範囲にあることを特徴とする塩素含有重合体用配合剤が記載されている。この公報の比較例 1 には、 $\text{SiO}_2 / \text{MgO}$ のモル組成比が 0. 1 0 の組成物では、熱安定性が不十分であることも記載されている。

特開平 7 - 6 2 1 8 2 号公報には、ポリ塩化ビニル樹脂に対して粒子径 $40 \mu\text{m}$ 以下の水酸化カルシウムを含有するポリ塩化ビニル樹脂組成物が記載されている。

特許第 2 8 9 5 1 0 8 号公報には、ゼオライト型安定剤 1 重量部当り、水酸化カルシウム又は水酸化マグネシウムを 0. 5 乃至 1. 7 重量部、金属石鹼型安定剤を 0. 0 5 乃至 0. 4 重量部及び過塩素酸を 0. 1 乃至 0. 4 重量部含有することを特徴とする塩素含有重合体用複合安定剤が記載されている。

水酸化カルシウムや水酸化マグネシウムは典型的な 2 価金属の塩基であり、しかも単位重量当たりの塩化水素の捕捉性（反応性）は本来高いはずであるが、実際に塩素含有重合体用安定剤として用いたとき、塩素含有重合体を赤色に近い暖色系に初期着色する傾向が大きく、しかも熱安定化時間（塩素含有重合体が黒化するまでの時間）も期待されたほど大きくないという問題がある。こ

のため、従来技術に見られるとおり、水酸化カルシウムや水酸化マグネシウムは安定剤の助剂的な一成分として使用されるに留まっている。

水酸化カルシウムや水酸化マグネシウムが、初期着色傾向が大であり、熱安定化時間もさほど長くないという理由は、この水酸化物は塩基度が強く、塩素含有重合体からの脱塩酸反応（ポリエン形成反応）をむしろ誘発しやすいことによるとと思われる。

発明の開示

本発明者らは、アルカリ土類金属水酸化物粒子の表面にアルカリ土類金属ケイ酸塩を形成させると、アルカリ土類金属水酸化物と塩素含有重合体との直接的な接触が回避される結果として、安定剤として使用した際の初期着色傾向が回避され、熱安定性も向上するのではないかという着想を得た。

この着想の下に、アルカリ土類金属ケイ酸塩をアルカリ土類金属水酸化物粒子の表面に形成させることにより、アルカリ土類金属塩基性ケイ酸塩粒子の製造に成功し、このアルカリ土類金属塩基性ケイ酸塩粒子は、実際に顕著に抑制された初期着色傾向及び顕著に延長化された熱安定化時間を示すことを見出した。

従って、本発明の目的は、新規な粒子構造、即ちアルカリ土類金属水酸化物粒子の表面にアルカリ土類金属ケ

イ酸塩が存在するという粒子構造を有するアルカリ土類金属塩基性ケイ酸塩粒子及びその製法を提供するにある。

本発明の他の目的は、塩素含有重合体に対する初期着色傾向が著しく低減され、しかも熱安定化時間も著しく延長され、その結果、塩素含有重合体用安定剤として特に有用なアルカリ土類金属塩基性ケイ酸塩粒子及びその製法を提供するにある。

本発明の更に他の目的は、上記アルカリ土類金属塩基性ケイ酸塩粒子を含有し、初期着色性が改善された塩素含有重合体組成物を提供するにある。

本発明によれば、アルカリ土類金属水酸化物粒子の表面に、該アルカリ土類金属のケイ酸塩を有し、全体として SiO_2/MO （式中、Mはアルカリ土類金属である）のモル比が0.01乃至0.90の範囲にあることを特徴とするアルカリ土類金属塩基性ケイ酸塩粒子が提供される。

本発明のアルカリ土類金属塩基性ケイ酸塩粒子においては、

（a）アルカリ土類金属水酸化物が水酸化カルシウム及び／または水酸化マグネシウムであること、

（b）アルカリ土類金属水酸化物がマグネシウムであり、且つpHスタット法による耐酸性試験において、当該塩基性ケイ酸塩粒子50mgの50mol%（MgO換算）が溶解する時間が5分以上であること、

(c) アルカリ土類金属ケイ酸塩がケイ酸マグネシウムであり、二次イオン質量分析法 (SIMS) で測定して、下記式 (1)

$$R I_{400} = A / B \quad \cdots (1)$$

式中、A は、粒子表面から深さ方向 400 nm の

$^{28}\text{Si}^+$ 強度プロファイル [counts]、

B は、粒子表面から深さ方向 400 nm の

$^{25}\text{Mg}^+$ の強度プロファイル [counts] である、

で表されるケイ酸化強度比 ($R I_{400}$) が 0.01 以上であること、

(d) アルカリ土類金属水酸化物が水酸化マグネシウムであり、全体として $\text{SiO}_2 / \text{MgO}$ のモル比が 0.01 乃至 0.40 の範囲にあること、

(e) アルカリ土類金属水酸化物が水酸化カルシウム及び水酸化マグネシウムであり、カルシウム及びマグネシウムが Ca / Mg のモル比が 0.01 乃至 100 となる割合で存在すること、

(f) 走査熱重量分析 (DTG) において、温度 350 乃至 450 °C に重量損失に基づくピークを有すること、

(g) 水和水 (水酸基として存在する水) が MO (M = アルカリ土類金属) 1 モル当たり 0.1 乃至 0.99 モルの量で存在すること、

(h) 10 乃至 200 m^2 / g の BET 比表面積と、

10 乃至 150 $\text{ml} / 100 \text{g}$ の吸油量とを有すること、

(i) 体積基準のメジアン径が 0.1 乃至 20 μm の範

囲にあること、
が好適である。

本発明によればまた、アルカリ土類金属水酸化物粒子と非晶質ケイ酸とを非摩砕条件下に水性媒体中で加熱し、水酸化物粒子表面にアルカリ土類金属水酸化物と非晶質ケイ酸との反応によるアルカリ土類金属ケイ酸塩を、アルカリ土類金属水酸化物粒子表面に生成させた後、乾固することを特徴とするアルカリ土類金属塩基性ケイ酸塩粒子の製法が提供される。

本発明によれば更に、上記アルカリ土類金属塩基性ケイ酸塩粒子からなる塩素含有重合体用安定剤が提供される。

また、上記アルカリ土類金属塩基性ケイ酸塩粒子は、ゼオライト、有機錫系安定剤、或いは過塩素酸と組み合わせて塩素含有重合体用安定剤として使用することができ、かかる安定剤を塩素含有重合体に配合することにより、安定化された塩素含有重合体組成物が提供される。

特に有機錫系安定剤を組み合わせた安定剤では、更に高級脂肪酸もしくは樹脂酸の亜鉛塩やホウ酸化合物を更に含有することが好ましい。

図面の説明

図 1 は、pH スタット法による溶解曲線を示す。

図 2 は、0.1N-HCl を pH 11.5 になるよう

に自動注加したときの塩基性ケイ酸塩粒子の溶解量（C a O換算でのm o l %）を示すグラフである。

図3は、粒子表面からの深さに対して、 $^{28}\text{Si}^+$ の強度プロファイル [counts] と $^{25}\text{Mg}^+$ の強度プロファイル [counts] との比（ $^{28}\text{Si}^+ / ^{25}\text{Mg}^+$ ）比で表されるケイ酸化強度比をプロットした図である。

図4は、本発明によるアルカリ土類金属塩基性ケイ酸塩粒子の走査型電子顕微鏡写真（倍率：5000倍）である。

図5は、水酸化マグネシウム粒子の走査型電子顕微鏡写真（倍率：5000倍）である。

図6は、本発明によるアルカリ土類金属塩基性ケイ酸塩粒子（C aタイプ）のX線回折像である。

図7は、水酸化カルシウムのX線回折像である。

図8は、ケイ酸カルシウムのX線回折像である。

図9は、本発明によるアルカリ土類金属塩基性ケイ酸塩粒子（C a－M g混在タイプ）の示差熱重量分析（D T G）曲線を示す。

発明を実施するための最良の形態

本発明のアルカリ土類金属塩基性ケイ酸塩粒子は、

A．アルカリ土類金属水酸化物粒子の表面にアルカリ土類金属ケイ酸塩が形成されていること、

B．全体として SiO_2 / MO （式中、Mはアルカリ土類

金属である) のモル比が 0.01 乃至 0.90 の範囲にあること、

の点に特徴を有する。

粒子表面に存在するアルカリ土類金属ケイ酸塩は塩素含有重合体に配合したとき、暖色系への初期着色傾向を著しく低減させ、一方粒子内部に存在するアルカリ土類金属水酸化物は塩素含有重合体から発生する塩化水素を有効に捕捉する。かくして、本発明で規定した粒子構造のアルカリ土類金属塩基性ケイ酸塩粒子では、初期着色傾向を顕著に抑制しながら、塩素含有重合体の黒化時間を顕著に延長させ、更に耐ブルーミング性にも優れることが可能となる。

後述する実施例及び比較例を参照されたい。

水酸化マグネシウムを 0.7 PHR (樹脂 100 重量部当たりの配合部数、以下同じ) で他の安定助剤と共に塩化ビニル樹脂に配合した場合の初期着色の評価はレベル 3 であり、185℃のギアオープンでの黒化時間は 80 分間である (比較例 1)。

一方、ケイ酸マグネシウム (タルク) を 0.7 PHR で他の安定助剤と共に塩化ビニル樹脂に配合した場合の初期着色の評価はレベル 1 であり、185℃のギアオープンでの黒化時間は 60 分間である (比較例 2)。

更に、水酸化マグネシウムとケイ酸マグネシウムとを 8 : 1 のモル比 ($\text{SiO}_2 / \text{MgO}$ モル比 = 0.1 / 0.9) で、混合したものを 0.7 PHR で他の安定助剤と

共に塩化ビニル樹脂に配合した場合の初期着色の評価はレベル3であり、185℃のギアオープンでの黒化時間は70分間である（比較例3）。

これに対して、 SiO_2 と MgO とのモル比は比較例3と同様であるが、水酸化マグネシウム粒子の表面にケイ酸マグネシウムを設けたものを0.7PHRで他の安定助剤と共に塩化ビニル樹脂に配合した場合の初期着色の評価はレベル1に抑制され、185℃のギアオープンでの黒化時間は100分間にも延長されるのである（実施例1）。

これらの実験結果は、表面にケイ酸塩が存在し、且つ内部に水酸化物が存在する粒子構造が初期着色防止と熱安定性向上とに相乗的に役立っていることを示している。

上記の作用効果は、後述する実施例に示すとおり、アルカリ土類金属水酸化物として水酸化カルシウム及び水酸化マグネシウムとを組み合わせで含有する場合にも同様に達成される。

本発明のアルカリ土類金属塩基性ケイ酸塩粒子では、全体として SiO_2/MO （式中、Mはアルカリ土類金属である）のモル比が0.01乃至0.90の範囲、一層好適には0.05乃至0.70の範囲にあることも上記の作用効果を達成する上で重要である。

このモル比が上記範囲を下回ると、上記範囲内にある場合に比して初期着色防止効果が劣る傾向がある。これはアルカリ土類水酸化物の表面に形成されたケイ酸塩層

の厚みが減少したり、或いはケイ酸塩層が不均一になるためと考えられる。

また、このモル比が上記範囲を上回ると、上記範囲内にある場合に比して熱安定性が劣る傾向がある。これはアルカリ土類金属水酸化物がケイ酸塩に転化され過ぎるために、塩化水素捕捉性が低下するためと考えられる。

本発明のアルカリ土類金属塩基性ケイ酸塩粒子（以下、単に塩基性ケイ酸塩粒子と呼ぶことがある）は、後述するように、アルカリ土類金属水酸化物と非晶質ケイ酸（シリカ）とを反応させることによって製造され、また粒子骨格を構成しているアルカリ土類金属水酸化物には、水酸化カルシウムと水酸化マグネシウムとがあり、水酸化カルシウムは、水酸化マグネシウムよりも非晶質ケイ酸に対する反応性が高い。従って、本発明の塩基性ケイ酸塩粒子は、粒子骨格が水酸化カルシウムの場合には、粒子骨格が水酸化マグネシウムの場合に比して、粒子表面に存在するケイ酸塩の厚みが厚い傾向にあり、この結果、酸等に対する挙動が若干異なり、また、ケイ酸塩の存在を確認する手段も異にしている。

例えば、水酸化マグネシウム粒子表面にケイ酸マグネシウムが存在している塩基性ケイ酸塩粒子（Mgタイプ）では、pHスタット法による耐酸性試験において、当該塩基性ケイ酸塩粒子50mgの50mol%（MgO換算）が溶解する時間は5分以上、特に7分以上である。

図 1 は、実施例 2、比較例 1、8 および 9 の粒子について測定した pH スタット法による溶解曲線を示す。図 1 から水酸化マグネシウム単独では、2 分 4 秒（比較例 1）、水酸化マグネシウムとシリカ（非晶質ケイ酸）との混合物では、2 分 15 秒（比較例 8）、水酸化マグネシウムとケイ酸マグネシウム（タルク）との混合物は、2 分 57 秒（比較例 9）、本発明の Mg タイプの塩基性ケイ酸塩粒子（実施例 2）は、8 分 27 秒であり、明らかに溶解に時間を要していることが分かる。この結果から、本発明の Mg タイプの塩基性ケイ酸塩粒子は、水酸化マグネシウムとケイ酸マグネシウムとの単なる混合物とは異なっていることが判る。

一方、アルカリ土類金属水酸化物が水酸化カルシウムであり、その表面にケイ酸カルシウムを有している塩基性ケイ酸粒子（Ca タイプ）では、自動スタット測定装置を使用し、0.1 N-HCl を pH が 11.5 になるように自動注加して当該塩基性ケイ酸塩粒子の溶解量（CaO 換算での mol %）を求めた結果を図 2 に示した。図 2 から本発明の Ca タイプ塩基性ケイ酸塩粒子（実施例 4）の溶解量は 47.3 モル % であり、他の粒子（比較例 4、10 及び 11）に比して、酸に対する溶解量が著しく低いことが分かる。この結果から、水酸化カルシウムの表面に酸に溶解しにくいケイ酸カルシウムを有していることが判る。

また、Mg タイプの塩基性ケイ酸塩粒子では、二次イ

オン質量分析法 (Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS) で測定して、下記式 (1)

$$RI_{400} = A / B \quad \dots (1)$$

式中、A は、粒子表面から深さ方向 400 nm での

$^{28}\text{Si}^+$ 強度プロファイル [counts]、

B は、粒子表面から深さ方向 400 nm での

$^{25}\text{Mg}^+$ の強度プロファイル [counts] である、

で表されるケイ酸化強度比 (RI_{400}) が 0.01 以上である。

通常、高エネルギー (数 KeV ~ 20 KeV) のイオンビームを固体表面に照射すると、スパッタ現象により固体中の原子が中性原子またはイオンとして放出される。SIMS は、このようにして二次的に放出されるイオン、すなわち二次イオンを、質量分析計にかけて質量 / 電荷の比 (m/z) を算出し、固体表面の元素分析および化合物分析を行う方法である。また、SIMS では、全元素に対して、表面から深さ方向への濃度プロファイルを高感度に測定できる。

図 3 は、上述した SIMS により、 $^{28}\text{Si}^+$ の強度プロファイル [counts] と $^{25}\text{Mg}^+$ の強度プロファイル [counts] との比 ($^{28}\text{Si}^+ / ^{25}\text{Mg}^+$) 比で表されるケイ酸化強度比を算出し、粒子表面からの深さに対して、このケイ酸化強度比をプロットした図である。ここで、 $^{28}\text{Si}^+$ の強度プロファイルは、粒子 (水酸化マグネシウム) 表面に存在するシリカを表すものである。図 3 か

ら明らかな通り、本発明のMgタイプの塩基性ケイ酸塩粒子では、粒子表面から400nmの深さでのケイ酸化強度比(RI₄₀₀)は0.01以上であるのに対し(実施例1及び2)、水酸化マグネシウムそのもののケイ酸化強度比(RI₄₀₀)は0.0003程度であり(比較例1)、本発明では、粒子表面にケイ酸マグネシウムが存在していることが判る。

本発明のMgタイプの塩基性ケイ酸塩粒子は、上記ケイ酸化強度比(RI₄₀₀)が0.01以上となる程度に表面にケイ酸マグネシウムが存在しており、この結果、塩素含有重合体に対する初期着色性や熱安定性の改善を図ることができるものと信じられる。即ち、この塩基性ケイ酸塩粒子を塩素含有重合体に配合したとき、粒子表面に存在するケイ酸マグネシウムが、内部の水酸化マグネシウムと塩素含有重合体との直接的な接触を妨げる結果として、水酸化マグネシウムによる塩素含有重合体からの塩化水素の引き抜きを防止して、初期着色や黒化の原因となるポリエンの生成が抑制され、更に、塩素含有重合体から発生する塩化水素については内部に存在する水酸化マグネシウムによりその捕捉が有効に行われるのである。

また、本発明のMgタイプの塩基性ケイ酸塩粒子において、塩素含有重合体に対する初期着色傾向を低減し、しかも熱安定化時間を著しく延長し得るという点で、全体としてのSiO₂/MgOのモル比が、好ましくは、0.

0.5乃至0.40、更に好ましくは、0.05乃至0.30の範囲にあるのがよい。また、実験的に確認されたわけではないが、かかる塩基性ケイ酸塩粒子において、粒子表面に存在するケイ酸マグネシウムの少なくとも一部は、フィロケイ酸マグネシウムの形で存在するのではないかと思われる。即ち、本出願人による特許第3153636号（特開平6-1898号）（日本）に記載されているように、非晶質ケイ酸と水酸化マグネシウムとを一定の量比で反応させると、合成の層状フィロケイ酸マグネシウムが生成することが確認されているからである。

また本発明の塩基性ケイ酸塩粒子において、アルカリ土類水酸化物の表面にケイ酸塩層が形成されている事実は、走査型電子顕微鏡写真により、粒子の表面形状を観察することによっても確認することができる。

添付図面の図4は、本発明によるアルカリ土類金属塩基性ケイ酸塩粒子の走査型電子顕微鏡写真であり、図5は原料として用いた水酸化マグネシウム粒子の走査型電子顕微鏡写真である。図4の粒子は、図5に比して、粒子表面にギザギザ状もしくはヒダヒダ状の部分が観察されることから、この部分にケイ酸マグネシウムが存在しているものと思われる。

一方、本発明のCaタイプの塩基性ケイ酸塩粒子は、水酸化カルシウムに特有のX線回折像とケイ酸カルシウムに特有のX線回折像とを有することから、ケイ酸カル

シウムを有していることが確認される。

添付図面の図6は本発明によるCaタイプの塩基性ケイ酸塩粒子（実施例4）のX線回折像であり、図7は原料の水酸化カルシウムのX線回折像であり、図8はケイ酸カルシウムのX線回折像である。

これらのX線回折像の対比から、本発明のCaタイプの塩基性ケイ酸塩粒子（図6）は、 $2\theta = 15$ 乃至 20 度及び 30 乃至 35 度に水酸化カルシウムに特有の回折ピークを有し、 $2\theta = 25$ 乃至 35 度にケイ酸カルシウムに特有の回折ピークを有していることが分かる。

本発明のアルカリ土類金属塩基性ケイ酸塩粒子では、水分の少なくとも一部が水和水（水酸基として存在する水）として存在する。この水和水の存在は熱重量分析により確認できる。

図9は、本発明によるアルカリ土類金属塩基性ケイ酸塩粒子（実施例7、Ca-Mg混在タイプ）の示差熱重量分析（DTG）曲線を示す。即ち、このケイ酸塩中に存在する結晶水及び吸着水は全て 350°C よりも低い温度で揮散するが、水酸基として存在する水和水は、 350 乃至 450°C での重量損失ピークとなって現れる。

本発明において、この水和水は、MO（Mはアルカリ土類金属）1モル当たり、 0.1 乃至 0.99 モル、特に 0.3 乃至 0.7 モルの割合で存在することが好ましい。

水和水の量が上記範囲を下回ると、塩素含有重合体用

安定剤として用いたときの熱安定化時間が、上記範囲内にある場合に比して、短くなるので好ましくなく、一方水和水の量が上記範囲を上回ると、塩素含有重合体用安定剤として用いたときの初期着色傾向が増大する傾向がある。

〔アルカリ土類金属塩基性ケイ酸塩粒子の製法〕

本発明のアルカリ土類金属塩基性ケイ酸塩粒子は、アルカリ土類金属水酸化物粒子と非晶質ケイ酸とを非摩砕条件下に水性媒体中で加熱し、水酸化物粒子表面にアルカリ土類金属水酸化物と非晶質ケイ酸との反応によるアルカリ土類金属ケイ酸塩を生成させ、生成物を乾固することにより製造される。

この方法では、非晶質ケイ酸がアルカリ性の水性媒体中に微量溶解し、溶解したケイ酸が粒子表面のアルカリ土類金属水酸化物と反応し、その場でアルカリ土類金属のケイ酸塩を形成する。このため、優れた初期着色防止性を与えるものである。即ち、本発明の製法は、化学的湿式沈着法（CWD、ケミカル・ウエット・デポジション）を利用するものであり、操作が簡単で、生産性も高いという利点を有している。

従って、本発明では、水性媒体中での加熱によるアルカリ土類金属水酸化物粒子と非晶質ケイ酸との反応を、非摩砕条件下で行うことが極めて重要である。即ち、この反応を摩砕条件下で行うと、アルカリ土類金属水酸化

物とケイ酸塩との混合物が得られるに過ぎず、アルカリ土類水酸化物粒子の表面にアルカリ土類金属ケイ酸塩を有しているという本発明の塩基性ケイ酸塩粒子に特有の粒子構造が得られないからである。例えば、前述した本出願による特許第3153636号（特開平6-1898号）（日本）では、水酸化マグネシウムと非晶質ケイ酸とを摩砕条件下で反応させているため、フィロケイ酸マグネシウムと水酸化マグネシウムとの混合物が得られるに過ぎず、本発明の塩基性ケイ酸塩粒子に特有の初期着色防止性能や熱安定化作用は得られない。

尚、本発明において、非摩砕条件とは、原料として用いるアルカリ土類金属水酸化物粒子の粒子形状や粒径が実質上保持される程度のマイルドな攪拌条件（例えば攪拌速度が30 m/s以下）を意味する。

本発明の塩基性ケイ酸塩粒子の製造に用いるアルカリ土類金属水酸化物としては、水酸化カルシウム（消石灰）や水酸化マグネシウムが使用される。

消石灰は、工業石灰（JIS R 9001）の特号、1号及び2号の何れのものでも好適に使用できるが、これに限定されず、他の用途のもの例えば左官用消石灰でも用いることができる。また、水酸化マグネシウムとしては、天然及び合成の何れのものをも使用することができる。また、かかる消石灰は、10 μ m以下の粒径の微粉末状であることが好ましい。

消石灰を用いた場合には、前述したCaタイプの塩基性ケイ酸塩粒子が得られ、水酸化マグネシウムを用いた場合には、前述したMgタイプの塩基性ケイ酸塩粒子が得られる。

勿論、水酸化カルシウム（消石灰）と水酸化マグネシウムとを組み合わせで用いることもできる。このような場合には、CaタイプとMgタイプとが混在する塩基性ケイ酸塩粒子（Ca-Mg混在タイプ）が得られる。このような混在タイプの塩基性ケイ酸塩粒子では、アルカリ土類金属水酸化物粒子として水酸化カルシウム粒子と水酸化マグネシウム粒子とが混在しており、水酸化カルシウム粒子の表面には、ケイ酸カルシウム以外に微量のケイ酸マグネシウムが生成し、また水酸化マグネシウム粒子の表面には、微量のケイ酸カルシウムが生成している。

上記の混在タイプの塩基性ケイ酸塩粒子では、Ca/Mgのモル比が0.01乃至100、好ましくは0.05乃至20となる割合で存在することにより、より一層の初期着色防止性能、耐ブルーミング性及び熱安定化作用が得られる（後述する実施例6等参照）。従って、混在タイプの塩基性ケイ酸塩粒子を製造する場合には、水酸化カルシウム（消石灰）と水酸化マグネシウムとを、Ca/Mgのモル比が上記範囲内となるような量割合で使用するのがよい。

上述したアルカリ土類金属水酸化物と反応させる非晶

質ケイ酸としては、ホワイトカーボン、その他の湿式法非晶質シリカ（沈降法シリカやゲル法シリカ）や、スメクタイト族粘土鉱物を酸処理して得られる非晶質シリカが使用される。この非晶質ケイ酸は、一般に 150 乃至 $400 \text{ m}^2/\text{g}$ の BET 比表面積を有し、その二次粒子径が 1 乃至 $10 \mu\text{m}$ の範囲内にあるものがよい。

上述したアルカリ土類金属水酸化物と非晶質ケイ酸とは、 SiO_2 と MO （ M は、アルカリ土類金属であり、例えば Ca 或いは Mg ）とのモル比（ SiO_2/MO ）が既に述べた範囲（ 0.01 乃至 0.9 、特に 0.05 乃至 0.70 ）となる量比で使用する。

この場合、 Mg タイプの塩基性ケイ酸塩粒子を製造するときに、前記モル比は、好ましくは 0.05 乃至 0.40 、更に好ましくは、 0.05 乃至 0.30 、最も好ましくは、 0.10 乃至 0.25 の範囲となるような量比でアルカリ土類金属水酸化物と非晶質ケイ酸を使用するのがよい。また、混在タイプの塩基性ケイ酸塩粒子を製造するときには、 Ca と Mg とのモル比が前述した範囲となるとともに、 CaO 及び MgO の合計量が、上述した SiO_2/MO モル比を満足するように、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウムおよび非晶質ケイ酸を使用する。

アルカリ土類金属水酸化物と非晶質ケイ酸との反応は、両者を湿式で混合して加熱することにより行われるが、先に述べた通り、混合及び加熱下での反応は、非摩砕条

件下で行うことが必要である。また、加熱温度（反応温度）は、50乃至100℃、特に80乃至98℃の範囲が好適であり、反応時間は、通常、1乃至10時間程度でよい。

反応終了後、得られたスラリーを蒸発乾固することにより、目的とするアルカリ土類金属塩基性ケイ酸塩粒子を得ることができる。

このようにして得られる本発明の塩基性ケイ酸塩粒子は、通常、10乃至200 m²/g、好ましくは20乃至150 m²/gのBET比表面積、及び、10乃至150 ml/100 g、特に、30乃至120 ml/100 gの吸油量を有している。また、体積基準のメジアン径は0.1乃至20 μmの範囲にあることが好ましい。

（用途）

上述した本発明の塩基性ケイ酸塩粒子は、それ単独で、或いは他の安定剤と組み合わせて、塩素含有重合体用の安定剤として使用することができ、塩素含有重合体の熱安定性を顕著に向上させ、且つ初期着色性を低下させると共に、併用される他の安定剤の欠点を有効に緩和させることができる。

また、この塩基性ケイ酸塩粒子は、必要により、ステアリン酸アンモニウム等を添加して表面処理を行って使用に供することもできる。このような表面処理によって、塩素含有重合体に対する分散性を向上させることができ

る。

本発明の塩基性ケイ酸塩粒子と併用され得る他の安定剤としては、ゼオライト、有機錫系安定剤及び／又は過塩素酸を例示することができる。

ーゼオライトー

例えば、本発明の塩基性ケイ酸塩粒子は、ゼオライトと併用することにより、塩素含有重合体の熱安定性を著しく高めることができる。

このようなゼオライトとしては、天然、合成に限定されず、例えば、A型、X型、Y型、Pc型、L型ゼオライト等や、アナルサイム、チャバサイト、モルデナイト、エリオナイト、クリノプチロライトが使用され、当然Ca、Zn、Mg、Sn、Ti、Pb等のイオンでイオン交換されたものも使用できる。一般に、A型ゼオライトのカチオン交換容量は、400乃至550 meq/100g、Y型ゼオライトで約370 meq/100g、X型ゼオライトで約470 meq/100g程度である。併用するゼオライトの平均粒子径は、0.01乃至20 μ m、特に0.1乃至5 μ mの範囲にあるのがよい。本発明の塩基性ケイ酸塩粒子とゼオライトとは、0.5 : 9.5乃至9.5 : 0.5、好ましくは2 : 8乃至8 : 2の重量比で併用するのがよい。

ー有機錫系安定剤ー

また、有機錫系安定剤は、それ自体公知であり、塩素含有重合体の熱安定性を向上させ得る点で優れており、現在、最も一般的に使用されている。しかしながら、有

機錫系安定剤は、塩化ビニル系樹脂等の塩素含有重合体の軟化点を低下させる傾向があり、また樹脂の成形に用いる金型を腐食する傾向がある。更に、有機錫安定剤の使用は、臭気の発生、硫化汚染、コストの増大等をもたらすものである。このため、有機錫安定剤の代替や使用量の低減が望まれているが、有機錫安定剤に匹敵する性能を有する安定剤は、従来、見出されておらず、更に、有機錫系安定剤の配合量を低減させると、塩素含有重合体の初期着色が増大し、また熱安定性も低下してしまう。しかるに、本発明の塩基性ケイ酸塩粒子は、有機錫系安定剤との併用により、初期着色性や熱安定性の特性を著しく向上させることができるため、有機錫系安定剤の使用量を低減させることができ、極めて有用である。

例えば、塩素含有重合体 100 重量部当たり有機錫系安定剤 3 重量部を配合した樹脂組成物について、190℃でのギアオープン耐熱試験を行うと、黒化時間が 110 分のオーダーであるが、有機錫系安定剤 2 重量部と 1 重量部の本発明の塩基性ケイ酸塩粒子を配合した樹脂組成物では、黒化時間が 160 分以上に向上する。従って、本発明によれば、有機錫系安定剤の配合量を減らしながら、しかも熱安定性を顕著に向上させることができる。

また、本発明の塩基性ケイ酸塩粒子は、既に指摘したとおり、暖色系の着色傾向を示すものであるが、有機錫系安定剤は、他の遷移金属化合物と同様に寒色系の着色

傾向を示す。従って、本発明の塩基性ケイ酸塩粒子を、有機錫系安定剤と併用することにより、特定の色彩への着色を防止することができるという利点もある。

本発明において、上述した塩基性ケイ酸塩粒子と併用し得る有機錫系安定剤としては、従来公知のものを何ら制限なく使用することができるが、例えば、アルキルメルカプト錫系安定剤、錫原子にアルキル基が結合した有機錫メルカプタイド類、有機錫メルカプタイド・サルファイド類、有機錫メルカプトカルボキシレート類などが好適に使用される。

有機錫メルカプタイド類としては、ジブチル錫ビス（ラウリルメルカプタイド）、ジメチル錫ビス（ステアリルメルカプタイド）、ジオクチル錫ビス（メルカプトエチル・トール油脂脂肪酸エステル）、ジオクチル錫ビス（２－メルカプトエチルカプリレート）、ジブチル錫ビス（メルカプトエチル・トール油脂脂肪酸エステル）、ジメチル錫ビス（メルカプトエチルステアレート）、ジオクチル錫ビス（イソオクチルチオグリコレート）、ジオクチル錫ビス（２－エチルヘキシルチオグリコレート）、ジオクチル錫ビス（ドデシルチオグリコレート）、ジオクチル錫ビス（テトラデシルチオグリコレート）、ジオクチル錫ビス（ヘキサデシルチオグリコレート）、ジオクチル錫ビス（オクタデシルチオグリコレート）、ジオクチル錫ビス（C 12-16 混合アルキルチオグリコレート）、ジブチル錫ビス（イソオクチルチオグリコレート）、ジメチル錫ビス（イソオク

チルメルカプトプロピオネート)、ビス(2-メルカプトカルボニルエチル)錫ビス(イソオクチルチオグリコレート)、ビス(2-ブトキシカルボニルエチル)錫ビス(ブチルチオグリコレート)等のジ有機錫メルカプタイド;モノブチル錫トリス(ラウリルメルカプタイド)、モノブチルモノクロロ錫ビス(ラウリルメルカプタイド)、モノオクチル錫トリス(2-メルカプトエチルカプリレート)、モノブチル錫トリス(メルカプトエチル・トール油脂肪酸エステル)、モノメチル錫トリス(メルカプトエチル・トール油脂肪酸エステル)、モノメチル錫トリス(メルカプトエチルラウレート)、モノメチル錫トリス(メルカプトエチルステアレート)、モノメチル錫トリス(メルカプトエチルオレート)、モノオクチル錫トリス(イソオクチルチオグリコレート)モノオクチル錫トリス(2-エチルヘキシルチオグリコレート)、モノオクチル錫トリス(ドデシルチオグリコレート)、モノオクチル錫トリス(ドデシルチオグリコレート)、モノオクチル錫トリス(テトラデシルチオグリコレート)、モノオクチル錫トリス(ヘキサデシルチオグリコレート)、モノオクチル錫トリス(C12-16混合アルキルチオグリコレート)、モノオクチル錫トリス(オクタデシルチオグリコレート)、モノブチル錫トリス(イソオクチルチオグリコレート)、モノブチル錫トリス(イソオクチルメルカプトプロピオネート)、モノメチル錫トリス(イソオクチルチオグリコレート)、モノメチル錫トリス(テトラデシルチオグリコレート)

ト)、2-メトキシカルボニルエチル錫トリス(イソオクチルチオグリコレート)、2-ブトキシカルボニルエチル錫トリス(2-エチルヘキシルチオグリコレート)等のモノ有機錫メルカプタイド;などを挙げることができる。

有機錫メルカプタイド・サルファイド類としては、ビス[モノブチル・ジ(イソオクトキシカルボニルメチレンチオ)錫]サルファイド、ビス[ジブチルモノ(イソオクトキシカルボニルメチレンチオ)錫]サルファイド、ビス[ビス(2-メトキシカルボニルエチル)錫イソオクチルチオグリコレート]スルフィド、ビス(メチル錫ジイソオクチルチオグリコレート)ジサルファイド、ビス(メチル/ジメチル錫モノ/ジイソオクチルチオグリコレート)ジサルファイド、ビス(メチル錫ジイソオクチルチオグリコレート)トリサルファイド、ビス(ブチル錫ジイソオクチルチオグリコレート)トリサルファイド、ビス[メチル錫ジ(2-メチルカプトエチルカプリレート)サルファイド、ビス[メチル錫ジ(2-メルカプトエチルカプリレート)]ジサルファイド等があげられる。

有機錫メルカプトカルボキシレート類としては、ジブチル錫- β -メルカプトプロピオネート、ジオクチル錫- β -メルカプトプロピオネート、ジブチル錫メルカプトアセテート、ビス(2-メトキシカルボニルエチル)錫チオグリコレート)錫チオグリコレート、ビス(2-メトキシカルボニルエチル)錫メルカプトプロピオネー

ト等があげられる。

また上記で例示したもの以外にも、有機錫カルボキシレート類、例えば、モノ又はジメチル錫、モノ又はジブチル錫、モノ又はジオクチル錫あるいはモノ又はビス（ブトキシカルボニルエチル）錫のオクトエート、ラウレート、ミリステート、パルミテート、ステアレート、イソステアレート等を使用することもできる。

上述した有機錫系安定剤は、１種単独で或いは２種以上を混合して、本発明の塩基性ケイ酸塩と併用することができるが、一般に、塩基性ケイ酸塩粒子：有機錫系安定剤＝１：９乃至９：１、特に、２：８乃至７：３の重量比で組み合わせることが好ましい。

－ 過塩素酸 －

また、本発明の塩基性ケイ酸塩粒子は、過塩素酸と併用することもできる。過塩素酸（ HClO_4 ）は、塩素含有重合体用の熱安定性を高める作用を有していることが従来公知であり、数多くの特許も出願されているが、ごく限られた用途以外使用されていない。即ち、過塩素酸は、吸湿性であり、且つ長期保存性が悪いこと、更には、安全性の面とコストが高いという欠点を有するためである。

このような過塩素酸と本発明の塩基性ケイ酸塩粒子とを併用することにより、上述した過塩素酸の欠点を緩和し、且つ塩化ビニル重合体の熱安定性を一層に向上することができる。両者を併用する場合、過塩素酸は、本発明の塩基性ケイ酸塩粒子１００重量部当たり、０．１乃

至 7 重量部の量で使用するのがよい。

ーその他の安定剤ー

本発明の塩基性ケイ酸塩粒子は、上記以外の他の安定剤と併用することもでき、特に本発明の塩基性ケイ酸塩粒子を有機錫系安定剤と組み合わせて用いた場合には、更に、高級脂肪酸もしくは樹脂酸の亜鉛塩やホウ酸化合物を組み合わせたことが好ましい。

例えば、高級脂肪酸もしくは樹脂酸の亜鉛塩の使用により、塩素含有重合体の初期着色傾向を改善することができる。この初期着色の改善効果は、亜鉛系化合物が寒色系であることによる無彩化の影響と考えられる。

上記のような亜鉛塩を構成する高級脂肪酸や樹脂酸としては、炭素数 7 乃至 22、特に 7 乃至 18 のものを例示することができる。このような高級脂肪酸は、飽和でも不飽和でもよく、例えばカプリン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、マーガリン酸、ステアリン酸、アラキン酸等の飽和脂肪酸や、リンドル酸、ツズ酸、ペトロセリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸等の不飽和脂肪酸を挙げることができる。ステアリン酸が最も好適である。また、このような高級脂肪酸は、牛脂脂肪酸、ヤシ油脂肪酸、パーム油脂肪酸等の混合脂肪酸であってもよい。また、樹脂酸の具体例としては、安息香酸、ケイ皮酸、p-オキシケイ皮酸、アビチエン酸、ネオアビチエン酸、d-ピマ

ル酸、イソ-d-ピマル酸、ポドカルプ酸、アガテンジカルボン酸を挙げることができる。

上記の高級脂肪酸もしくは樹脂酸の亜鉛塩は、本発明の塩基性ケイ酸塩粒子と有機錫系安定剤との合計100重量部当たり、1乃至30重量部、特に3乃至10重量部の量で使用される。

また、ホウ酸化合物の併用によっても、塩素含有重合体の初期着色傾向を改善することができる。この初期着色の改善効果は、ホウ酸化合物がキレート化作用を有することによる影響と考えられる。

このようなホウ酸化合物としては、ホウ酸、無水ホウ酸、ホウ酸塩、ホウ酸エステルが挙げられる。ホウ酸エステルとしては、例えば、ホウ酸トリメチル、ホウ酸トリエチル、ホウ酸トリイソプロピル、ホウ酸トリデシル、ホウ酸トリス、(1, 2-プロピレングリコール)、ホウ酸モノグリセリド、ホウ酸トリフェニル、ホウ酸トリクレジル、ホウ酸トリス(p-第三ブチルフェニル)、ホウ酸トリス(ノニルフェニル)、ホウ酸オクチルジフェニル等が挙げられる。

上記ホウ酸化合物は、本発明の塩基性ケイ酸塩粒子と有機錫系安定剤との合計100重量部当たり1乃至30重量部、特に3乃至10重量部の量で使用される。

(塩素含有重合体組成物)

上述したように、本発明の塩基性ケイ酸塩粒子は、それ単独で安定剤として、或いは他の安定剤と組み合わせ

た複合安定剤として、塩素含有重合体に配合される。

かかる安定剤或いは複合安定剤は、粉末或いは粒状物の形で、ワンプックで使用に供される。粒状物の製造には、押出成形造粒法、噴霧造粒法、回転円盤造粒法、転動造粒法、圧縮造粒法等のそれ自体公知の造粒法を使用し得るが、この際に、前述した塩基性ケイ酸塩粒子の粒子構造が破壊されないようにすることが必要である。用いる安定剤粒子の粒度は、目的に応じて任意に調節することができるが、一般には、 $50\mu\text{m}$ 乃至 5mm 、特に $70\mu\text{m}$ 乃至 2mm の範囲にあるのがよい。

このような塩基性ケイ酸塩粒子が配合された塩素含有重合体組成物は、初期着色性が改善され、且つその熱安定性も著しく向上している。

本発明において、塩基性ケイ酸塩粒子による初期着色性や熱安定性の改善効果を十分に発揮させるためには、一般に、塩素含有重合体100重量部当り、0.01乃至10重量部、特に0.03乃至5重量部の量で配合するのがよい。

本発明の塩基性ケイ酸塩粒子が配合される塩素含有重合体としては、例えば、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩素化ポリ塩化ビニル、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、塩素化ゴム、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体、塩化ビニルーエチレン共重合体、塩化ビニループロピレン共重合体、塩化ビニルースチレン共重合体、塩化ビニルーイソブチレン共重合体、塩化ビニ

ルー塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニルースチレンー無水マレイン酸三元共重合体、塩化ビニルースチレンーアクリロニトリル共重合体、塩化ビニルーブタジエン共重合体、塩素化ビニルー塩化プロピレン共重合体、塩化ビニルー塩化ビニリデンー酢酸ビニル三元共重合体、塩化ビニルーアクリル酸エステル共重合体、塩化ビニルーマレイン酸エステル共重合体、塩化ビニルーメタクリル酸エステル共重合体、塩化ビニルーアクリロニトリル共重合体、内部可塑化ポリ塩化ビニル等の重合体、及びこれらの塩素含有重合体とポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリ-3-メチルブテンなどの α -オレフィン重合体又はエチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンープロピレン共重合体、などのポリオレフィン及びこれらの共重合体、ポリスチレン、アクリル樹脂、スチレンと他の単量体（例えば無水マレイン酸、ブタジエン、アクリロニトリルなど）との共重合体、アクリロニトリルーブタジエンスチレン共重合体、アクリル酸エステルーブタジエンスチレン共重合体、メタクリル酸エステルーブタジエンスチレン共重合体とのブレンド品などを挙げることができる。

上述した本発明の塩基性ケイ酸塩粒子が配合された塩素含有重合体組成物には、それ自体公知の配合剤をそれ自体公知の処方に従って、配合することができる。このような配合剤としては、これに限定されるものではないが、例えば、金属石鹼系熱安定剤、可塑剤、滑剤、充填

剤、着色剤、耐候安定剤、老化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、強化剤、改質用樹脂乃至ゴム、塩基性無機化合物、過塩素酸塩、エポキシ化合物、脂肪酸塩、脂肪酸エステル、多価アルコール乃至そのエステル等、抗菌剤、キレート化剤、酸化防止剤等を挙げることができる。

このような塩素含有重合体組成物は、公知の方法によって混合あるいは混和したのち、押出成形、射出成形、圧縮成形、インフレーション、カレンダー加工、コーティングなど各種の成形方法により成形される。また、できるだけ空気と接触しないような雰囲気で、或いは不活性ガス雰囲気で成形を行うことにより、着色を有効に防止することができる。

実施例

本発明を次の実施例により、更に詳しく説明する。尚、試験方法は次の方法によった。

(1) 二次イオン質量分析 (SIMS)

P H I 社製モデル 6 3 0 0 型を用いて測定した。なお、測定条件は以下のとおりである。

モニター元素 : S i , C a , M g

一次イオン種 : C s +

一次イオン加速エネルギー : 3 keV

一次イオン入射角 : 6 0 度

ラスターサイズ : 300 μ m

分析領域 (面積) : 9 %

二次イオン極性 : 負イオン

酸素リーク : No

帯電補償 : Yes

導電膜コート : No

なお、図3の横軸の深さはガラスのスputタ速度を用いて換算している。

また、試料は二回測定を行い、その平均値をケイ酸化強度比とした。

(2) SEM写真

試料を、走査型電子顕微鏡 (日立製 S-570) を用いて撮影し、表面の状態を観察した。

(3) X線回折測定

理学電機 (株) 製の RINT 2000 システムを用いて、Cu-K α にて測定した。

ターゲット : Cu

フィルター : 湾曲結晶グラファイトモノクロメーター

検出器 : シンチレーションカウンタ

電圧 : 40 kV

電流 : 20 mA

走査速度 : 3° / min

ステップサンプリング : 0.05°

スリット : DS 1° RS 0.15 mm SS 1°

照角 : 6°

(4) 走査熱重量分析 (DTG)

セイコー電子工業製 SSC-5200TG-DTA システムを用いて測定した。

(5) BET 比表面積

湯浅アイオニクス (株) 製カンタソープを使用し、BET 法により測定した。

(6) 吸油量

JIS K 6220 に準拠して測定した。

(7) 平均粒径

Coulter 社製 Particle Size Analyzer Model LS230 を使用し、平均粒径を測定した。

(8) 耐酸性試験 (pH スタット法)

東亜電波工業 (株) 製自動スタット滴定装置 AUT-201 を用いて耐酸性試験を行った。

(測定条件)

50 ml ビーカーにイオン交換水 50 ml、試料 50 mg を加え、攪拌下で 25 °C に保った。その後自動スタット滴定装置を使用し、pH 4.0 を維持するように 0.1 N-HCl を自動注加した。各試料について溶解量 (mol %) と時間 (min) の関係をプロットし、耐酸性を測定した。なお、アルカリ土類金属がカルシウムの場合は、pH 11.5 を維持するように 0.1 N-HCl を自動注加し試料の溶解量を求めた。

(9) 初期着色性

塩化ビニルシートをギヤオーブンに入れ、20 分後に

取り出した時のシートの着色状態を目視により評価した。

(1 0) 中期着色性

ギヤオーブン加熱後 6 0 分後に取り出したときの着色状態を上記初期着色性と同様に目視により評価した。

(1 1) 黒化時間

各ギヤオーブン加熱条件にてシートが完全に黒化するまでの時間を測定した。

(1 2) ラボプラストミル劣化時間 (動的耐熱時間)

(株) 東洋精機製作所製ラボプラストミル 2 0 R 2 0 0 型を使用して下記条件にて行い、混和物が分解劣化するまでの時間を測定した。

ケース温度 : 2 0 0 °C

ローター回転数 : 5 0 r p m

仕込量 : 6 2 g

(1 3) 塩化水素捕捉持続時間 (H.T.)

JIS.K-6723 に準拠し、塩化ビニルシートを 1mm×1mm に切断し、コンゴーレッド紙を装着した試験管に試料チップ 2 g を充填、所定温度に加熱したオイルバスに入れ、塩化ビニルの熱分解による塩化水素脱離時間を測定した。

(1 4) ビカット軟化点

(株) 東洋精機製作所製軟化温度測定装置 (型式 : S - 3 M) を用い、JIS.K-7206 (ビカット軟化温度試験方法) に準拠して下記条件にて測定した。

加重 : 1 0 0 0 g

昇温速度 : 1 2 0 °C / h r

(1 5) チョーキング度

硬質塩化ビニルシートを屋外暴露しシートのチョーキング度を目視により評価した。

(1 6) 耐ブルーミング性

軟質塩化ビニルシートを70℃の温水に浸け、7日後に取り出した時のシートのブルーミング（シート表面への吹き出しによる白濁）の有無を目視により評価した。

尚、以下の例において、水酸化マグネシウム、非晶質ケイ酸、水酸化カルシウム及びケイ酸カルシウムとしては、以下のものを使用した。

水酸化マグネシウム：神島化学製#200

MgO含量=66重量%

非晶質ケイ酸：シオノギ製薬製カープレックス#80D

水酸化カルシウム：菱光石灰工業製特号微粉，

純度=98重量%

ケイ酸カルシウム：水澤化学工業製

SiO₂/CaOモル比1.25

実施例1：Mgタイプの塩基性ケイ酸粒子

1000mlビーカーにて水酸化マグネシウム55gと、非晶質ケイ酸6gとを、イオン交換水400mlに懸濁させ、緩やかな攪拌下に95℃で反応を行った（SiO₂/MgOモル比=0.1/0.9）。

4時間後、最終的なpHは約9.8を示して安定し、反応

終結とした。

得られたスラリーをそのままステンレス製バットに移し替え、 110°C で一晩蒸発乾固した後、サンプルミルにて粉碎して白色粉末を得た。

尚、この粉末の走査型電子顕微鏡写真を図4に示した。

実施例2：Mgタイプの塩基性ケイ酸粒子

SiO_2/MgO モル比が $0.2/0.8$ となるように、水酸化マグネシウムと非晶質ケイ酸の使用量を変更した以外は、実施例1と同様にして反応を行い（反応終結時の pH は約 9.7 ）、白色粉末を得た。

実施例3：Caタイプの塩基性ケイ酸塩

1000ml ビーカーにて水酸化カルシウム 68.0 g と非晶質ケイ酸 6 g とを、イオン交換水 400 ml に懸濁させ、緩やかな攪拌下に 95°C で反応を行った（ SiO_2/CaO モル比 $= 0.1/0.9$ ）。

4時間後、最終的な pH は約 12.9 を示して安定し、反応終結とした。

得られたスラリーをそのままステンレス製バットに移し替え、 110°C で一晩蒸発乾固した後、サンプルミルにて粉碎して白色粉末を得た。

実施例4：Caタイプの塩基性ケイ酸塩

SiO_2/CaO モル比が $0.2/0.8$ となるように水酸化カルシウムと非晶質ケイ酸の使用量を変更し、実施例3と同様に反応させ（反応終結時の pH は約 12.8 ）、白色粉末を得た。

実施例 5 : C a タイプの塩基性ケイ酸塩

SiO_2/CaO モル比が 0.3/0.7 となるように水酸化カルシウムと非晶質ケイ酸の使用量を変更し、実施例 3 と同様に反応させ（反応終結時の pH は約 12.7）、白色粉末を得た。

この粉末の X 線回折像を図 6 に示した。

実施例 6 : C a - M g 混在タイプの塩基性ケイ酸塩

1000ml ビーカーにて、水酸化マグネシウム 49.5 g、水酸化カルシウム 5.2 g、及び非晶質ケイ酸 6 g を、イオン交換水 400 ml に懸濁させ、緩やかな攪拌下に 95℃ で 4 時間反応を行った（ $\text{SiO}_2/(\text{MgO}+\text{CaO})$ モル比 = 0.1/(0.81+0.09)）。

その後、仕込み物重量比で 2% のステアリン酸アンモニウムを加え、更に 30 分間緩やかな攪拌を継続して表面処理を行った。

得られたスラリーをそのままステンレス製バットに移し替え、110℃ で一晚蒸発乾固した後、サンプルミルにて粉碎して白色粉末を得た。

実施例 7 : C a - M g 混在タイプの塩基性ケイ酸塩

$\text{SiO}_2/(\text{MgO}+\text{CaO})$ モル比が 0.2/(0.32+0.48) となるように、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム及び非晶質ケイ酸の使用量を変更して、実施例 6 と同様にして白色粉末を得た。

この粉末の示差熱量分析曲線（DTG）を図 9 に示した。

実施例 8 : Ca-Mg 混在タイプの塩基性ケイ酸塩

$\text{SiO}_2/(\text{MgO}+\text{CaO})$ モル比が $0.2/(0.16+0.64)$ となるように、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム及び非晶質ケイ酸の使用量を変更して、実施例 6 と同様に白色粉末を得た。

実施例 9 : Ca-Mg 混在タイプの塩基性ケイ酸塩

反応終了後にステアリン酸アンモニウムに変えて、仕込み物重量比で 2 % の過塩素酸を添加した以外は実施例 6 と同様な方法で白色粉末を得た。

実施例 10 : Ca-Mg 混在タイプの塩基性ケイ酸塩

反応終了後にステアリン酸アンモニウムに変えて、仕込み物重量比で 3 % のモノグリセリンステアートを添加した以外は実施例 8 と同様な方法で白色粉末を得た。

比較例 1

原料の水酸化マグネシウムをそのまま用いた。

尚、この走査型電子顕微鏡写真を図 5 に示した。

比較例 2

タルク ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) を用いた。

比較例 3

SiO_2/MgO モル比が $0.1/0.9$ (実施例 1 と同じ) となるように、水酸化マグネシウムとタルクとを混合した混合粉末を調製した。

比較例 4

原料の水酸化カルシウムをそのまま用いた。

比較例 5

SiO_2/CaO モル比が 0.6/0.4 となるように水酸化カルシウムと非晶質ケイ酸の使用量を変更し、実施例 3 と同様に反応させ、白色粉末を得た。

比較例 6

SiO_2/CaO モル比が 0.005/0.995 となるように水酸化カルシウムと非晶質ケイ酸の使用量を変更し、実施例 3 と同様に反応させ、白色粉末を得た。

比較例 7

SiO_2/CaO モル比が 0.3/0.7（実施例 5 と同じ）となるように、水酸化カルシウムとケイ酸カルシウムとの混合粉末を調製した。

参考例 1

SiO_2/MgO モル比が 0.4/0.6 となるように水酸化カルシウムと非晶質ケイ酸の使用量を変更し、実施例 3 と同様に反応させ、白色粉末を得た。

比較例 8

SiO_2/MgO モル比が 0.2/0.8（実施例 2 と同じ）となるように、水酸化マグネシウムと非晶質ケイ酸とを混合した混合粉末を調製した。

比較例 9

SiO_2/MgO モル比が 0.2/0.8（実施例 2 と同じ）となるように、水酸化マグネシウムとタルクとを混合した混合粉末を調製した。

比較例 10

SiO_2/CaO モル比が 0.2/0.8（実施例 4 と同じ）となる

ように、水酸化カルシウムと非晶質ケイ酸とを混合した混合粉末を調製した。

比較例 1 1

SiO_2/CaO モル比が 0.2/0.8（実施例 4 と同じ）となるように、水酸化カルシウムとケイ酸カルシウムとを混合した混合粉末を調製した。

比較例 1 2

SiO_2/CaO モル比が 0.55/0.45 となるように水酸化カルシウムと非晶質ケイ酸の使用量を変更し、実施例 3 と同様に反応させ、白色粉末を得た。

（実験 1）

以上の実施例 1 ～ 8 及び比較例 1 で得られた試料粉末について、各種物性等を測定し、その結果を表 1 に示した。

表1

	モル比	BET比表面積 (m^2/g)	吸油量 ($\text{ml}/100\text{g}$)	平均粒径 (μm)	ケイ酸化強度比 (RI_{400})
実施例1	$\text{SiO}_2/\text{MgO}=0.1/0.9$	102	51	4.6	0.065
実施例2	$\text{SiO}_2/\text{MgO}=0.2/0.8$	126	63	5.5	0.14
実施例3	$\text{SiO}_2/\text{CaO}=0.1/0.9$	98	55	6.3	-
実施例4	$\text{SiO}_2/\text{CaO}=0.2/0.8$	129	97	6.7	-
実施例5	$\text{SiO}_2/\text{CaO}=0.3/0.7$	141	112	7.9	-
実施例6	$\text{SiO}_2/(\text{MgO}+\text{CaO})=0.1/(0.81+0.09)$	-	-	-	-
実施例7	$\text{SiO}_2/(\text{MgO}+\text{CaO})=0.2/(0.32+0.48)$	-	-	-	-
実施例8	$\text{SiO}_2/(\text{MgO}+\text{CaO})=0.2/(0.16+0.64)$	-	-	-	-
比較例1	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	-	-	-	0.00032

(実験 2)

実施例 1、2 及び比較例 1 の粉末について、SIMS により、粒子表面からの深さ方向におけるケイ酸化強度比を算出し、その結果を図 3 に示した。

(実験 3)

下記混和組成物作成条件によって得られた硬質塩化ビニルシートについて、初期着色性及び黒化時間を測定した。結果を表 2 に示す。

(混和組成物作成条件)

下記配合組成 A を、4 インチロールミルで 160℃、3 分混練し、厚さ 0.5mm のシートを得た。

配合組成 A	重量部
PVC (重合度 = 1050)	100
ステアリン酸亜鉛	0.7
ジペンタエリスリトール	0.7
実施例 或いは 比較例 の 試料	0.7

(実験 4)

下記混和組成物作成条件によって得られた硬質塩化ビニルシートについて、初期着色性及び黒化時間を測定した。結果を表 2 に示す。

(混和組成物作成条件)

下記配合組成 B を 4 インチロールミルで 160℃、3 分混練し、厚さ 0.5mm のシートを得た。

配合組成 B	重量部
PVC（重合度＝1050）	100
ステアリン酸亜鉛	0.5
ジペンタエリスリトール	0.4
ジベンゾイルメタン	0.1
重質炭酸カルシウム	3.0
実施例の試料	表2に示す通り
4Aゼオライト	表2に示す通り

表2

配合組成	試料 ^{*1} (重量部)	4Aセオライト ^{*1} (重量部)	初期着色性 ^{*2}	黒化時間 (分)
A	実施例1	0.7	1	100
A	実施例2	0.7	1	90
A	実施例4	0.7	2	140
A	実施例5	0.7	1	120
A	実施例6	0.7	1	110
A	実施例7	0.7	1	120
A	比較例1	0.7	3	80
A	比較例2	0.7	1	60
A	比較例3	0.7	3	70
A	比較例4	0.7	3	60
A	比較例5	0.7	1	80
A	比較例6	0.7	3	60
A	比較例7	0.7	2	90
A	参考例1	0.7	1	60
B	実施例7	0.25	1	100
B	試料無し	0.5	2	80

*1: 空欄は0重量部

*2: 初期着色性の目視評価(キヤオープン温度185℃)

評価1…淡黄色

評価2…淡橙色

評価3…濃橙色

(実験 5)

実施例 2、比較例 1、8 及び 9 の粉末について、pH スタット法により、HCl に対する溶解量 (mol%) と時間 (min) の関係を求め、図 1 に示した。

尚、各粉末 50 mg について、MgO 換算で 50 モル % が溶解するに要した時間は、下記表 3 の通りであった。

－表 3－

	実施例 2	比較例 1	比較例 8	比較例 9
溶解時間	8 分 27 秒	2 分 4 秒	2 分 15 秒	2 分 57 秒

(実験 6)

実施例 4、比較例 4、10 及び 11 の粉末について、スタット法により、pH が 11.5 となるように 0.1 N-HCl を自動注加したときの溶解量 (CaO 換算) を測定した。その結果を図 2 及び下記の表 4 に示した。

－表 4－

	実施例 4	比較例 4	比較例 10	比較例 11
溶解量 (mol%)	47.3	81.3	78.3	60.9

(実験 7)

実施例 3、4、5、8、比較例 1、4、11、12 の試料粉末を用い、下記配合組成 C を 4 インチロールにて 160 °C、3 分間混練し、厚さ 0.5 mm のシートを製作した。

配合組成 C

重量部

P V C (重 合 度 8 0 0)	1 0 0
ステアリン酸カルシウム	0 . 3
ポリエチレンワックス	0 . 8
エステルワックス	0 . 3 5
加工助剤	1 . 5 5
実施例 或いは 比較例 の 試料	表 5 に 示 す 通 り
その他の安定剤	表 5 に 示 す 通 り

尚、その他の安定剤としては、有機錫（ジメチル錫メルカプタイドまたはオクチル錫メルカプタイド）、ホウ酸トリフェニル、過塩素酸、ハイドロタルサイトを表 5 に示すように用いた。

上記のシートについて、各測定を行い、その結果を表 5 及び 6 に示した。

表5

配合部数(重量部) ^{*1}							初期 ^{*6} 着色性	中期 着色性	黒化時間 (min)
試料	有機錫	Zn-St ^{*3}	硼酸 ^{*4}	過塩素酸	ハイドロ ^{*5}				
実施例3	1	2				2	2	2	160以上
実施例4	1	2				2	2	2	160以上
実施例5	1	2				2	2	2	160以上
実施例3	1	1.5				2	2	2	160以上
実施例3	0.75	1.5				2	2	2	160
実施例3	0.75	1.5	0.2			1	2	2	160
実施例3	0.75	1.5	0.2			1	2	2	160以上
実施例3	1	2 ^{*2}				2	2	2	160以上
実施例4	1	2		0.01		2	2	2	160以上
実施例8	1	2				2	2	2	150
試料無し		3				1	2	2	110
比較例4	1	2				2	3	3	140
比較例11	1	2				2	3	3	150
比較例12	1	2				2	3	3	150
比較例1	1	2				2	3	3	120
試料無し		2			1	2	2	2	120

*1: 空欄は0重量部

*2: オクチル錫メルカプタイド、それ以外の有機錫は全てジメチル錫メルカプタイド

*3: ステアリン酸亜鉛

*4: 硼酸トリアニル

*5: ハイドロタルサイト(協和化学製アルカマイザー-1)

*6: 初期及び中期着色性の目視評価(ギヤオーブン温度190°C)

評価1...微淡黄色

評価2...淡黄色

評価3...黄色

— 表 6 —

試料 (重量部)		有機錫 (重量部)	ラホプラスチック劣化時間 (min)	H.T.*1 (min)	ビカト軟化点 (°C)
実施例3	1	1.5	20.9	46	79.2
実施例3	0.75	1.5	21.3	40	79.6
試料無し	0	3	21.2	21	75.4

*1:オイルバス温度190°C

(実験 8)

実施例 9 を用い、下記配合 D を、4 インチロールで 150 °C、6 分混練し、厚さ 1.0 mm のシートを得た。

配合組成 D	重量部
塩化ビニル樹脂（重合度 = 1050）	100
ジ 2-エチルヘキシルフタレート	50
ステアリン酸	0.2
鉛系安定剤	表 7 参照
実施例 9	表 7 参照

上記の軟質塩化ビニルシートについて表 7 に示した配合割合により、初期着色性、中期着色性及び熱安定性を測定した。結果を表 7 に示す。

(実験 8)

実施例 9 を用い、下記配合 D を、4 インチロールで 150℃、6 分混練し、厚さ 1.0 mm のシートを得た。

配合組成 D	重量部
塩化ビニル樹脂（重合度 = 1050）	100
ジ 2 -エチルヘキシルフタレート	50
ステアリン酸	0.2
鉛系安定剤	表 7 参照
実施例 9	表 7 参照

上記の軟質塩化ビニルシートについて表 7 に示した配合割合により、初期着色性、中期着色性及び熱安定性を測定した。結果を表 7 に示す。

表7

試料	鉛系安定剤	PbO 含有量(%)	塩基度	配合部数(重量部)		初期 ^{*2} 着色性	中期 着色性	H. T. ^{*3} (min)
				Pb ^{*1}	試料			
実施例9	三塩基性硫酸鉛	88	3	1.9	0.1	1	2	178
実施例9	四塩基性硫酸鉛	91	4	1.9	0.1	1	2	176
実施例9	二塩基性ステアリン酸鉛	54	2	1.9	0.1	3	3	50
無し	三塩基性硫酸鉛	88	3	2.0	0	2	3	160
無し	四塩基性硫酸鉛	91	4	2.0	0	2	3	155
無し	二塩基性ステアリン酸鉛	54	2	2.0	0	3	5	45

*1: 鉛系安定剤

*2: 初期及び中期着色性の目視評価(ギヤオーブン温度190℃)

評価1...淡黄色

評価2...肌色

評価3...薄茶色

評価4...茶色

評価5...焦げ茶色

*3: オイルバス温度180℃

(実験 9)

下記混和組成物作成条件によって得られた硬質塩化ビニルシートを屋外暴露しシートのチョーキング度を評価した。結果を表 8 に示す。

(混和組成物作成条件)

下記配合組成 E を、4 インチロールで 160℃、3 分混練後、プレス成形を行い厚さ 1.0 mm のシートを得た。

配合組成 E	重量部
塩化ビニル樹脂 (重合度 = 700)	100
ステアリン酸カルシウム	0.3
エステルワックス	0.2
四塩基性硫酸鉛	3.0
ステアリン酸鉛	0.25
二塩基性ステアリン酸鉛	0.2
試料 (表 8 参照)	0.3

表8

試料		チョーキング度*1					
		3カ月	6カ月	9カ月	12カ月	18カ月	24カ月
実施例9	鉛系安定剤 四塩基硫酸鉛	A	A	A	B	B	C
無し	四塩基硫酸鉛	A	A	B	C	C	D

*1:チヨーキング度の評価

評価A…なし

評価B…やや白色化

評価C…白色化

評価D…真白

(実験 10)

下記混和組成物作成条件によって得られた軟質塩化ビニルシートを70℃の温水に浸け、7日後に取り出した時のシートのブルーミングを評価した。結果を表9に示す。

(混和組成物作成条件)

下記配合組成Fを4インチロールにて160℃で5分間混練後、170℃で厚さ1mmに圧縮成型したシートを用いた。

配合組成F	重量部
PVC (重合度 1050)	100
ジイソノニルフタレート	50
ハイドロタルサイト	2.0
ステアリン酸亜鉛	0.65
ステアリン酸カルシウム	0.15
ジベンゾイルメタン	0.15
酸化防止剤	0.05
試料 (表9参照)	0.1

実施例10、比較例1及び4の粉末について、ブルーミング性の評価を行い、その結果を下記表9に示した。

— 表 9 —

試料	ブルーミング度*1
実施例10	1
試料無し	3
比較例1	2
比較例4	2

*1:ブルーミング度の評価

評価1…ブルーミングなし

評価2…ややブルーミング有り

評価3…顕著なブルーミング

請求の範囲

１． アルカリ土類金属水酸化物粒子の表面にアルカリ土類金属ケイ酸塩を有し、全体として SiO_2 / MO （式中、Mはアルカリ土類金属である）のモル比が 0.01 乃至 0.90 の範囲にあることを特徴とするアルカリ土類金属塩基性ケイ酸塩粒子。

２． アルカリ土類金属水酸化物が水酸化カルシウムである請求の範囲１に記載のアルカリ土類金属塩基性ケイ酸塩粒子。

３． アルカリ土類金属水酸化物が水酸化マグネシウムである請求の範囲１に記載のアルカリ土類金属塩基性ケイ酸塩粒子。

４． pHスタット法による耐酸性試験において、当該塩基性ケイ酸塩粒子 50mg の 50モル%（MgO換算）が溶解する時間が５分以上である請求の範囲３に記載のアルカリ土類金属塩基性ケイ酸塩粒子。

５． アルカリ土類金属ケイ酸塩がケイ酸マグネシウムであり、二次イオン質量分析法（SIMS）で測定して、下記式（１）

$$RI_{400} = A / B \quad \dots (1)$$

式中、Aは、粒子表面から深さ方向 400nm での

$^{28}\text{Si}^+$ 強度プロファイル [counts]、

Bは、粒子表面から深さ方向 400nm での

$^{25}\text{Mg}^+$ の強度プロファイル [counts] である、

で表されるケイ酸化強度比 ($R I_{400}$) が 0.01 以上である請求項の範囲 3 に記載のアルカリ土類金属塩基性ケイ酸塩粒子。

6. $S i O_2 / M g O$ のモル比が 0.01 乃至 0.4 の範囲にある請求の範囲 3 に記載のアルカリ土類金属塩基性ケイ酸塩粒子。

7. アルカリ土類金属水酸化物が水酸化カルシウムと水酸化マグネシウムとからなり、アルカリ土類金属水酸化物の表面にカルシウム及び／又はマグネシウムのケイ酸塩を有している請求の範囲 1 に記載の塩基性ケイ酸塩粒子組成物。

8. $C a / M g$ のモル比が 0.01 乃至 100 の範囲にある請求の範囲 7 に記載のアルカリ土類金属塩基性ケイ酸塩粒子。

9. 走査熱重量分析 (DTG) において、温度 350 乃至 450 °C に重量損失に基づくピークを有する請求の範囲 1 に記載のアルカリ土類金属塩基性ケイ酸塩粒子。

10. 水和水 (水酸基として存在する水) が $M O$ 1 モル当たり 0.1 乃至 0.99 モルの量で存在する請求の範囲 1 に記載のアルカリ土類金属塩基性ケイ酸塩粒子。

11. 10 乃至 200 m^2 / g の B E T 比表面積と 10 乃至 150 $m l / 100 g$ の吸油量とを有する請求の範囲 1 に記載のアルカリ土類金属塩基性ケイ酸塩粒子。

12. 体積基準のメジアン径が 0.1 乃至 20 μm の範囲にある請求の範囲 1 に記載のアルカリ土類金属塩

基性ケイ酸塩粒子。

13. アルカリ土類金属水酸化物粒子と非晶質ケイ酸とを非摩砕条件下に水性媒体中で加熱し、水酸化物粒子表面にアルカリ土類金属水酸化物と非晶質ケイ酸との反応によるアルカリ土類金属ケイ酸塩を、アルカリ土類金属水酸化物粒子表面に生成させた後、乾固することを特徴とするアルカリ土類金属塩基性ケイ酸塩粒子の製法。

14. 請求の範囲1に記載のアルカリ土類金属塩基性ケイ酸塩粒子からなることを特徴とする塩素含有重合体用安定剤。

15. 更にゼオライトを含有する請求の範囲14に記載の塩素含有重合体用安定剤。

16. 更に有機錫系安定剤を含有する請求の範囲14に記載の塩素含有重合体用安定剤。

17. 前記有機錫系安定剤がアルキルメルカプト錫系安定剤である請求の範囲16に記載の塩素含有重合体用安定剤。

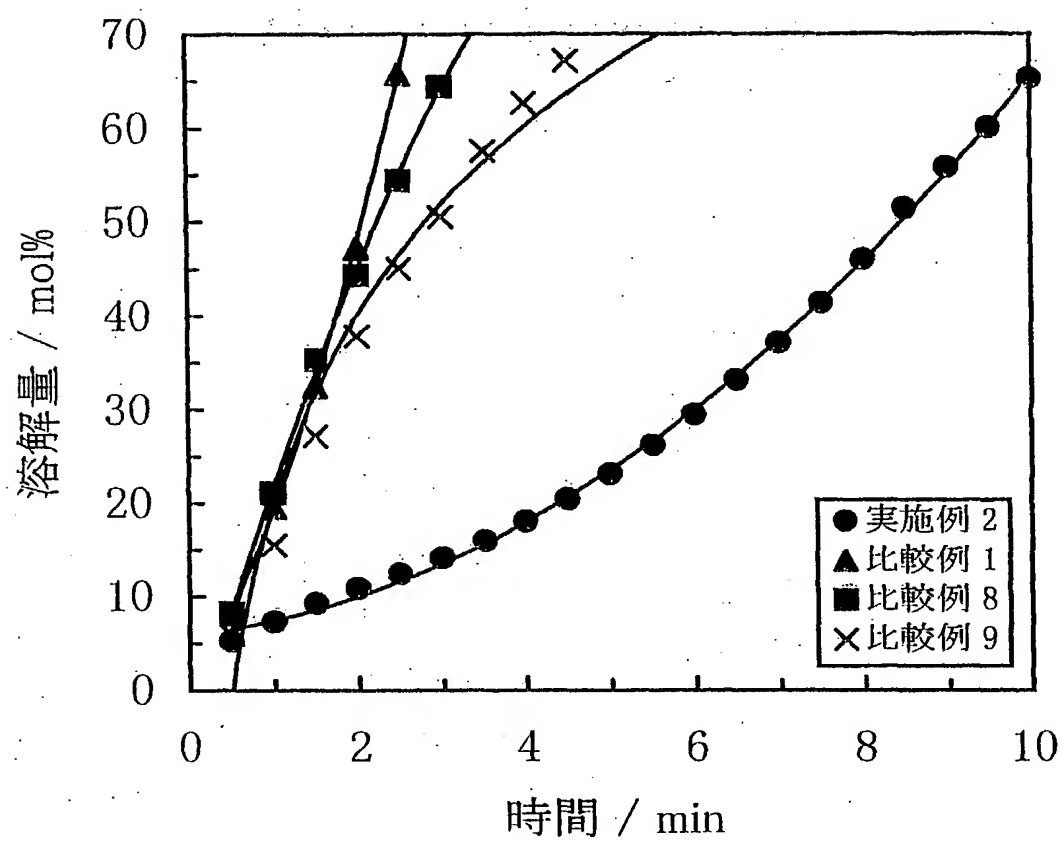
18. 高級脂肪酸もしくは樹脂酸の亜鉛塩、或いはホウ酸化合物をさらに含有している請求の範囲16に記載の塩素含有重合体用安定剤。

19. 過塩素酸を更に含有する請求の範囲14に記載の塩素含有重合体用安定剤。

20. 請求の範囲14に記載の安定剤を含有している塩素含有重合体組成物。

1 / 9

図 1



2 / 9

図 2

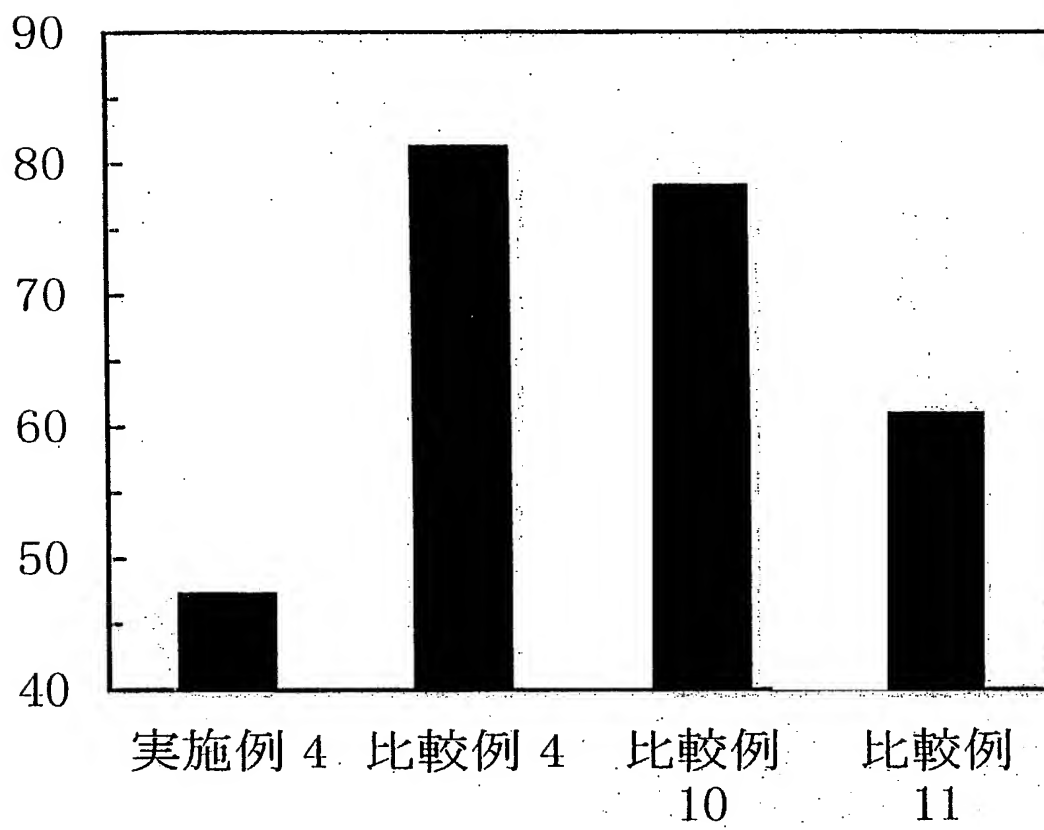
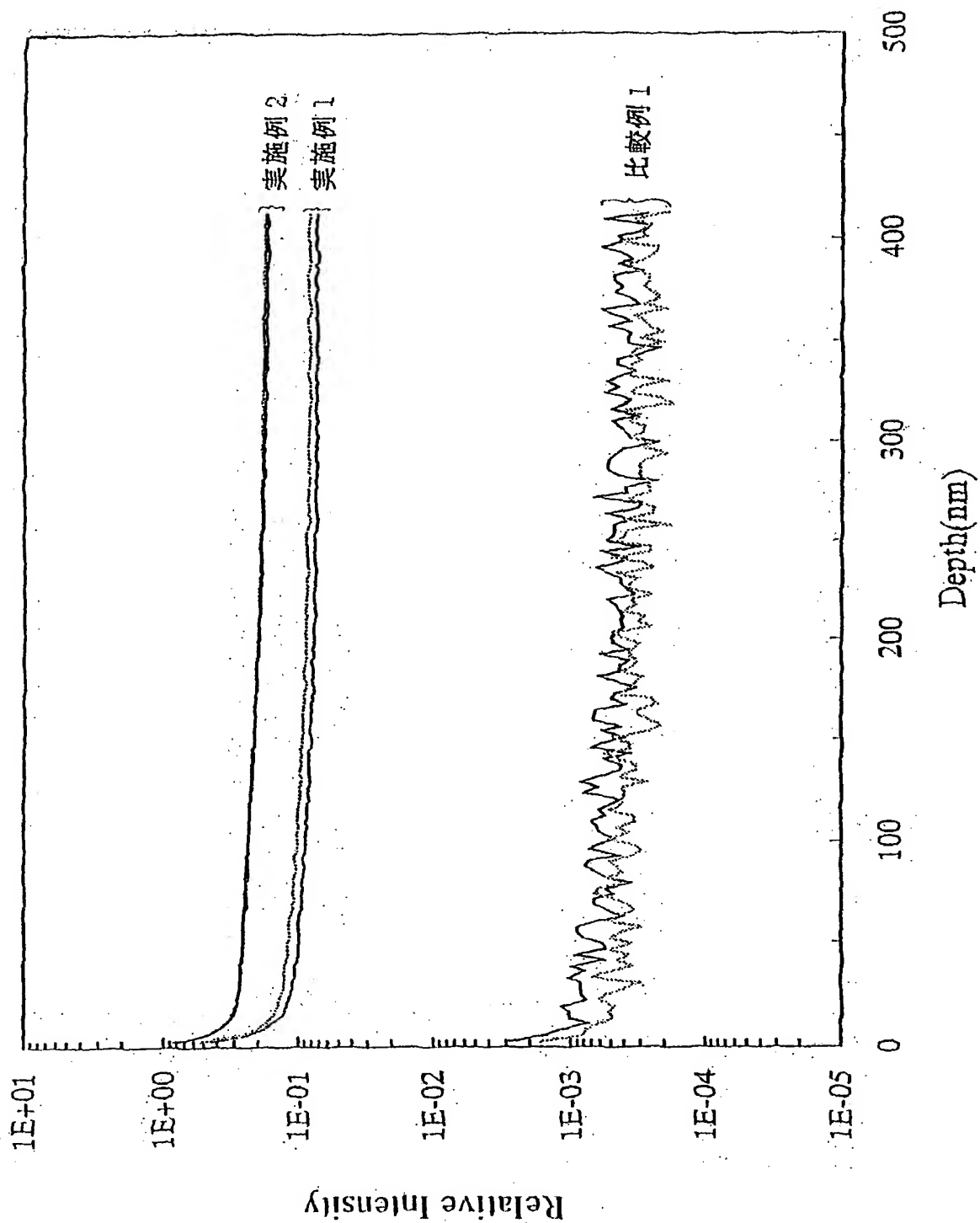
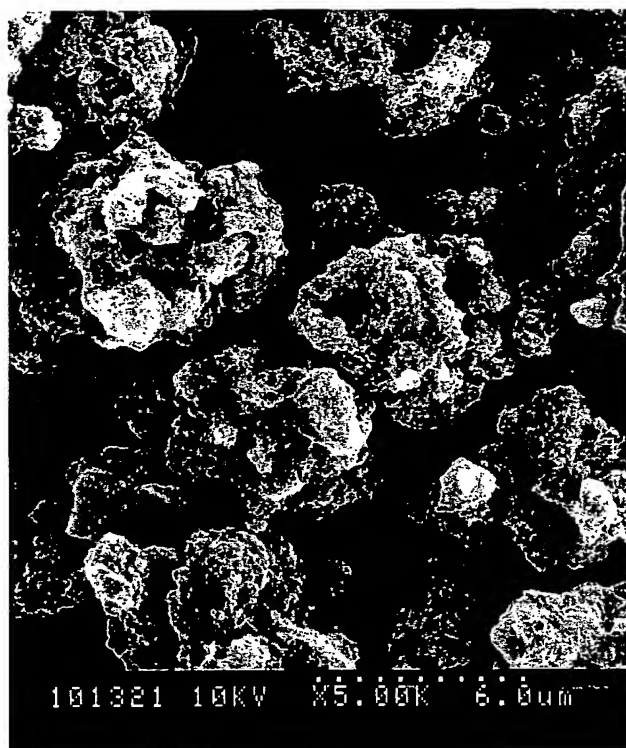


図 3



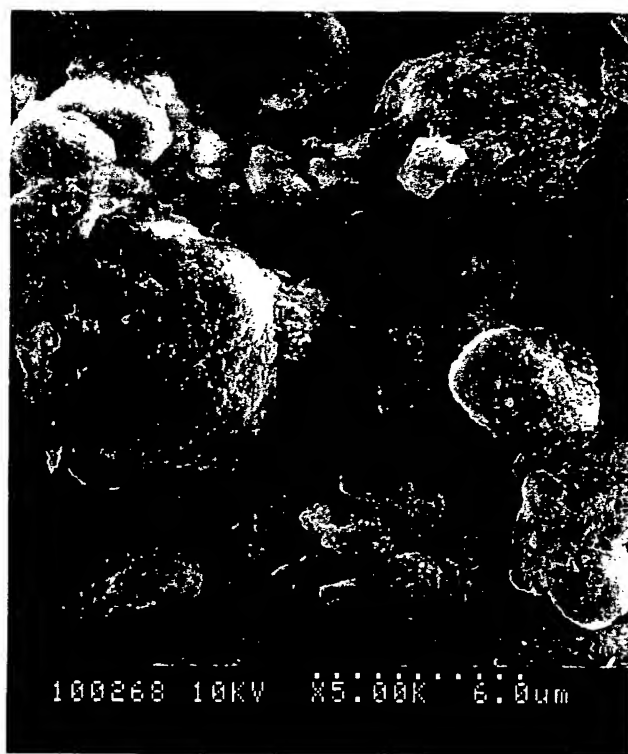
4 / 9

図 4



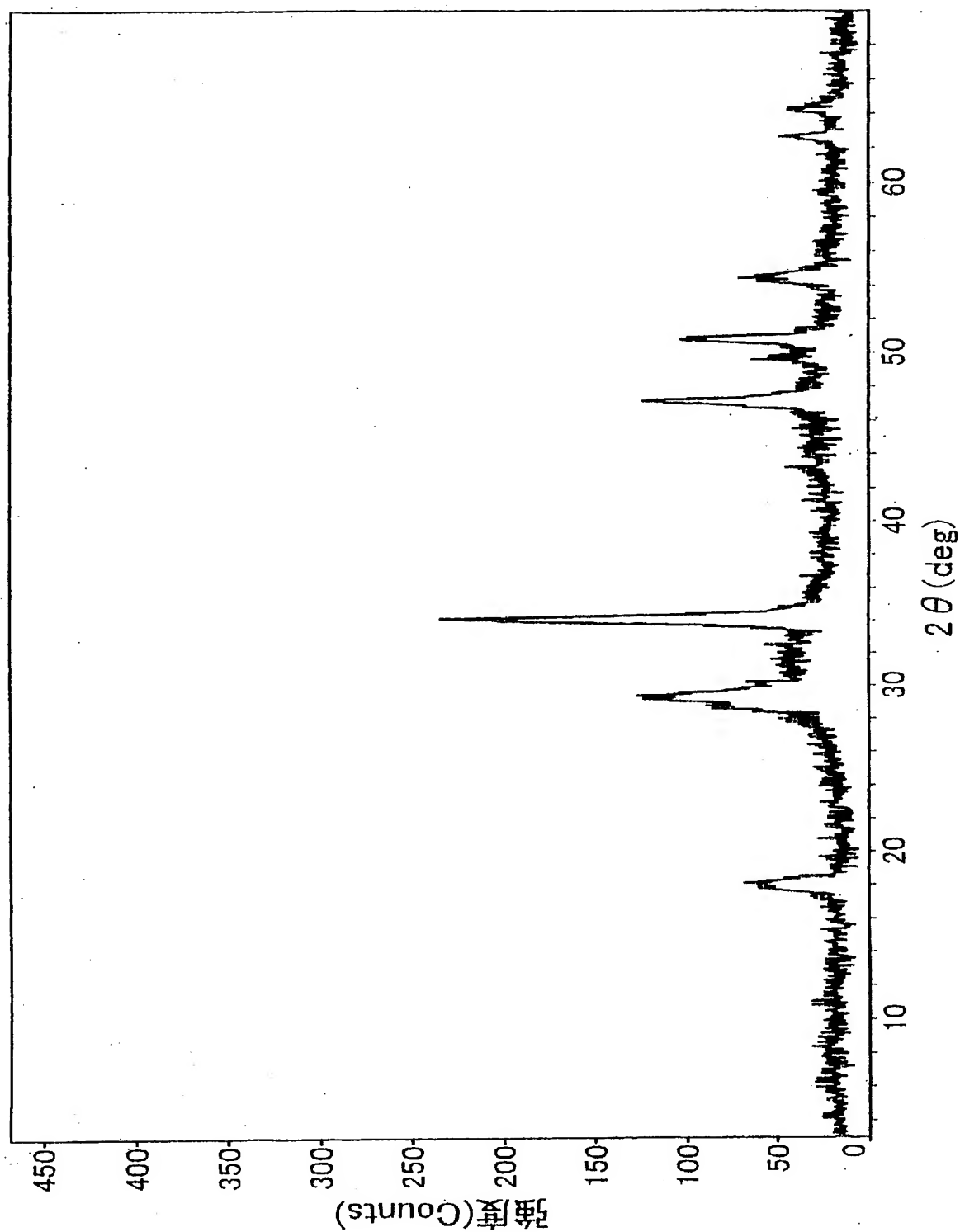
5 / 9

☒ 5



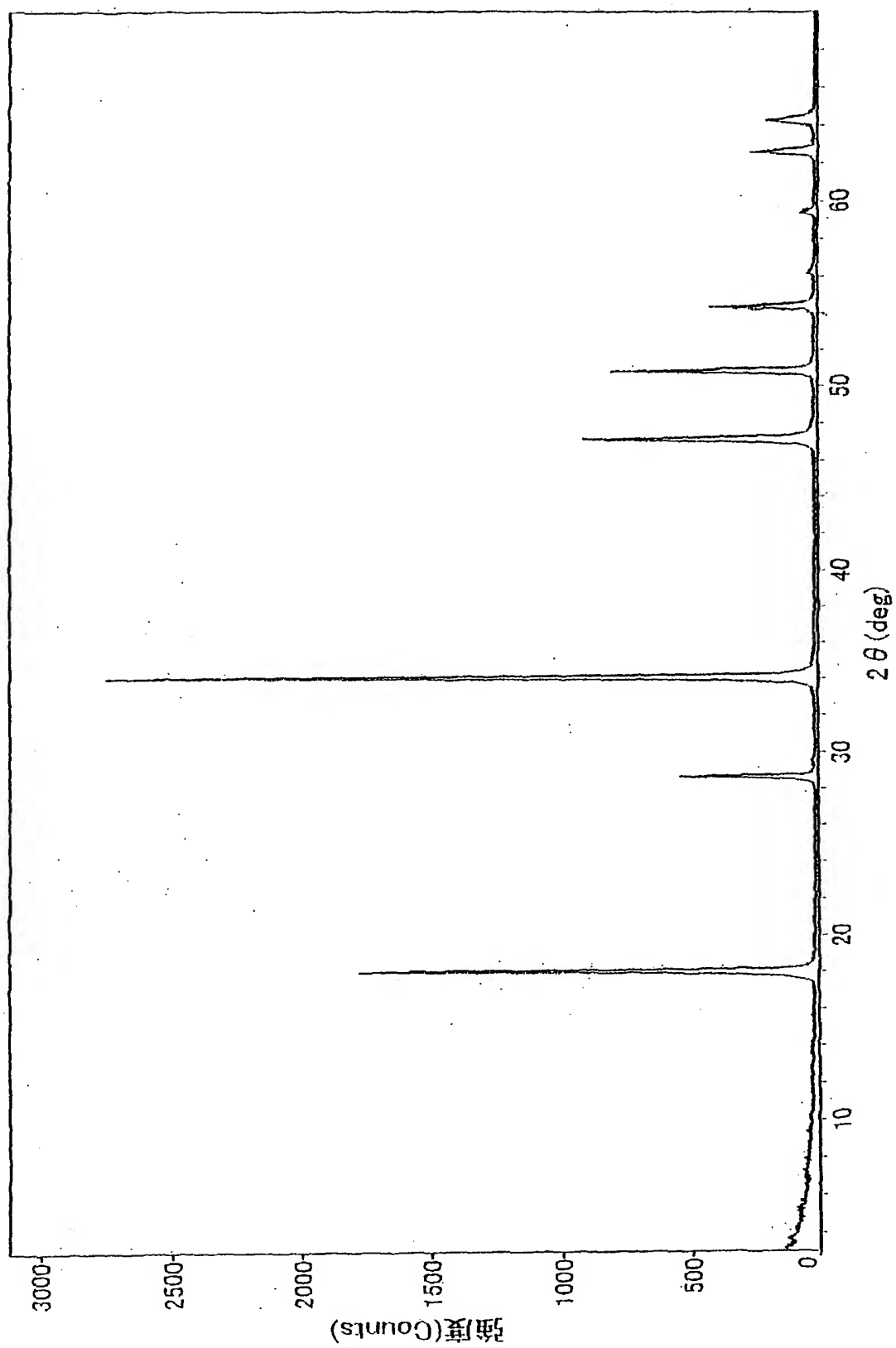
6 / 9

図 6



7 / 9

図 7



8 / 9

図 8

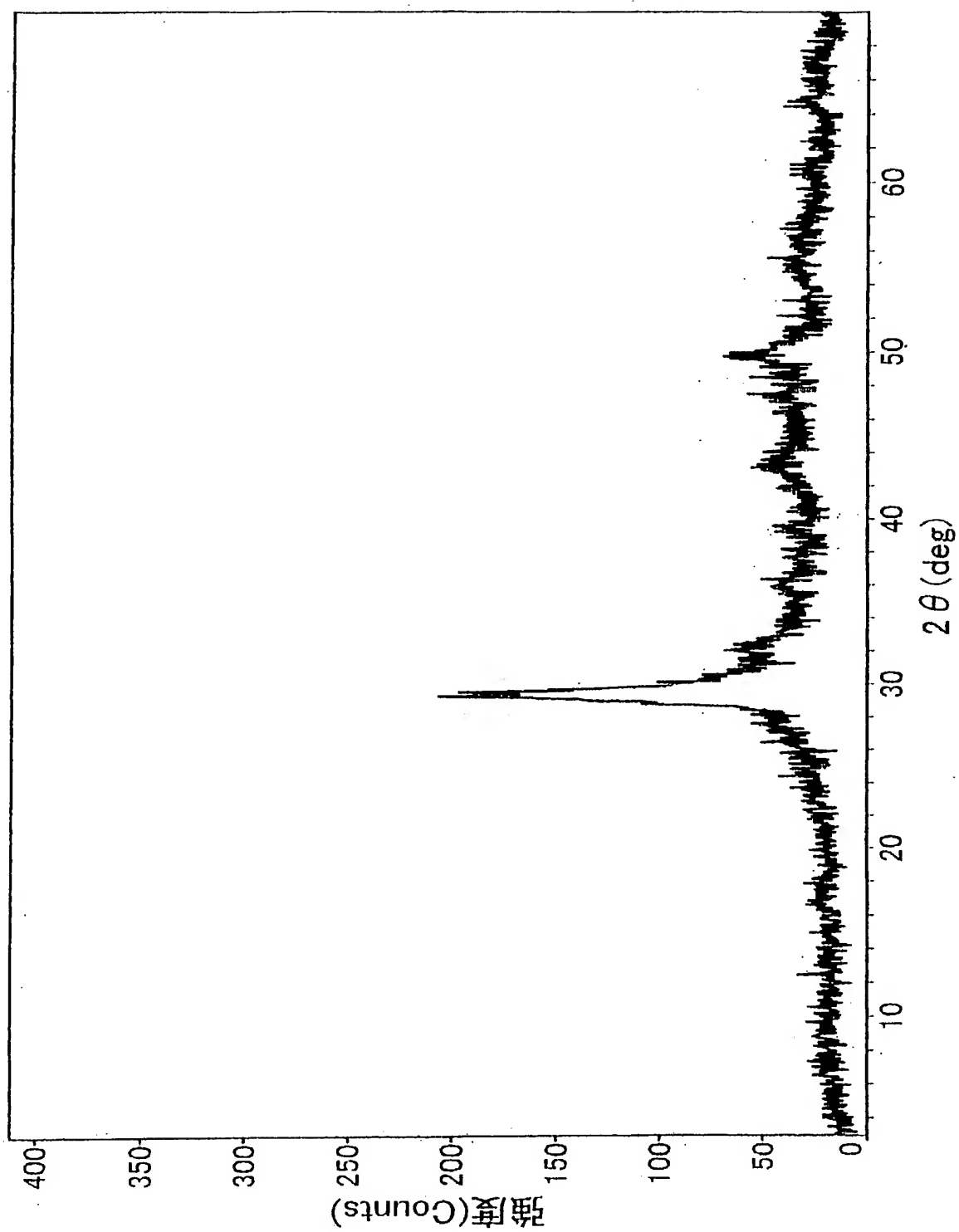
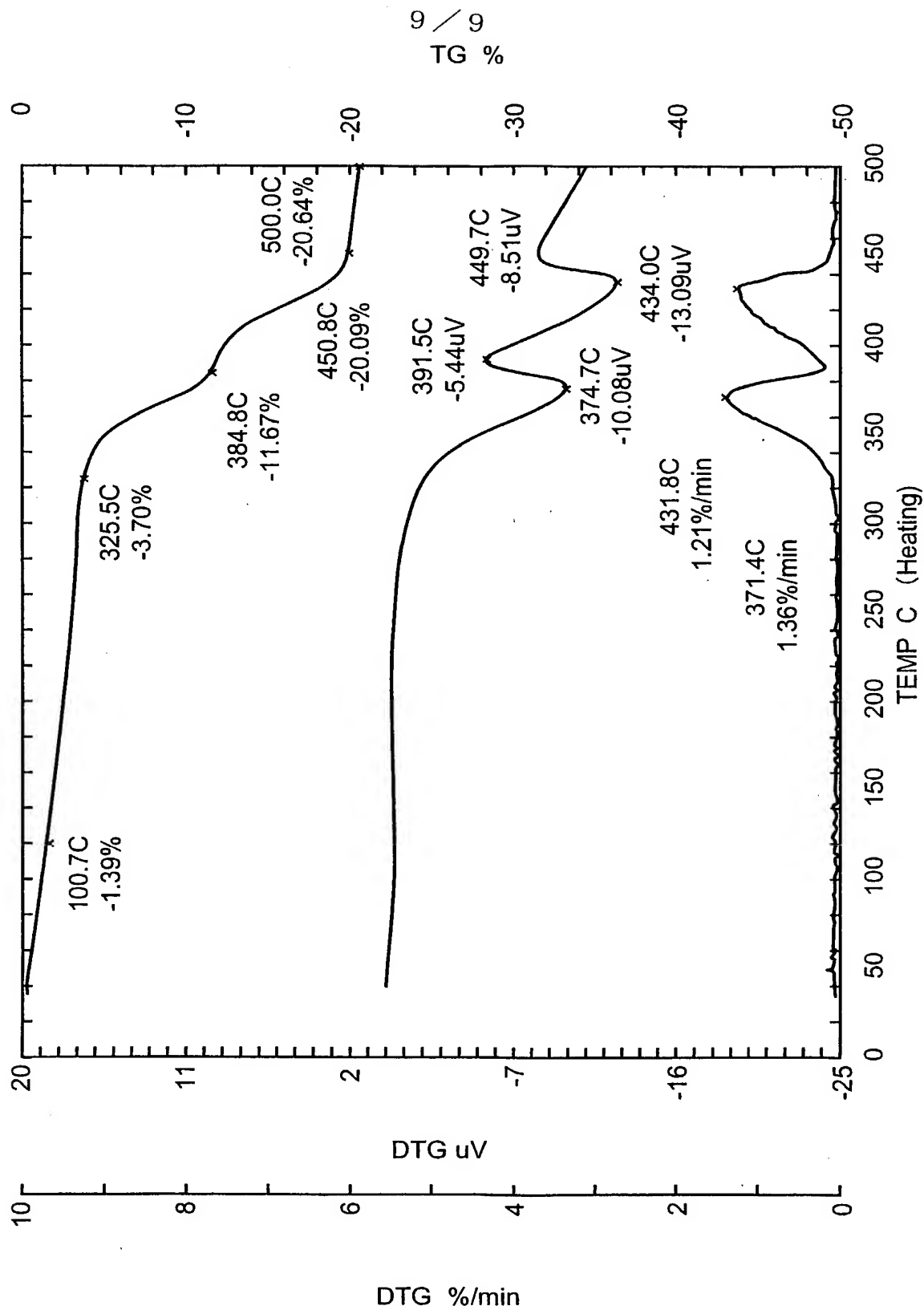


図 9



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/07503

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C01F5/14, 11/02, C08K3/34, C08L101/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C01F5/14, 11/02, C08K3/34, C08L101/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, CA

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 02-289420 A (Ube Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 29 November, 1990 (29.11.90), Claims; examples (Family: none)	1, 3-20
A	JP 01-320219 A (The Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.), 26 December, 1989 (26.12.89), Claims; examples (Family: none)	1, 3-20
A	JP 46-005441 B1 (Tomita Kogyo Kabushiki Kaisha), 10 February, 1971 (10.02.71), Claims (Family: none)	1, 2

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 November, 2002 (05.11.02)Date of mailing of the international search report
19 November, 2002 (19.11.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/07503

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

[illegible]

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C 01 F 5/14, 11/02, C 08 K 3/34, C 08 L 101/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C 01 F 5/14, 11/02, C 08 K 3/34, C 08 L 101/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年
 日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI, CA

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 02-289420 A (宇部化学工業株式会社) 1990. 11. 29 特許請求の範囲 実施例 (ファミリーなし)	1, 3-20
A	J P 01-320219 A (日本化学工業株式会社) 1989. 12. 26 特許請求の範囲 実施例 (ファミリーなし)	1, 3-20
A	J P 46-005441 B1 (富田工業株式会社) 1971. 02. 10 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 2

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05. 11. 02

国際調査報告の発送日

19.11.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

平塚 政宏



4 G 9041

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 57-076057 A (日本化学工業株式会社) 1982. 05. 12 特許請求の範囲 実施例 (ファミリーなし)	1-20
A	J P 08-081584 A (水澤化学工業株式会社) 1996. 03. 26 要約 特許請求の範囲 実施例 (ファミリーなし)	1-20